

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-236755
(P2003-236755A)

(43)公開日 平成15年8月26日(2003.8.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
B 2 4 C 1/10		B 2 4 C 1/10	E 4 G 0 7 7
			G
C 3 0 B 33/00		C 3 0 B 33/00	

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2002-41370(P2002-41370)

(22)出願日 平成14年2月19日(2002.2.19)

(71)出願人 390031185

新東プレーター株式会社

愛知県名古屋市中村区名駅3丁目28番12号

(72)発明者 伊澤 守康

愛知県西春日井郡西春町大字宇福寺字神明

51番地 新東プレーター株式会社内

(72)発明者 原 邦彦

愛知県刈谷市昭和町一丁目1番地 株式会

社デンソー内

(74)代理人 100078101

弁理士 綿貫 達雄 (外2名)

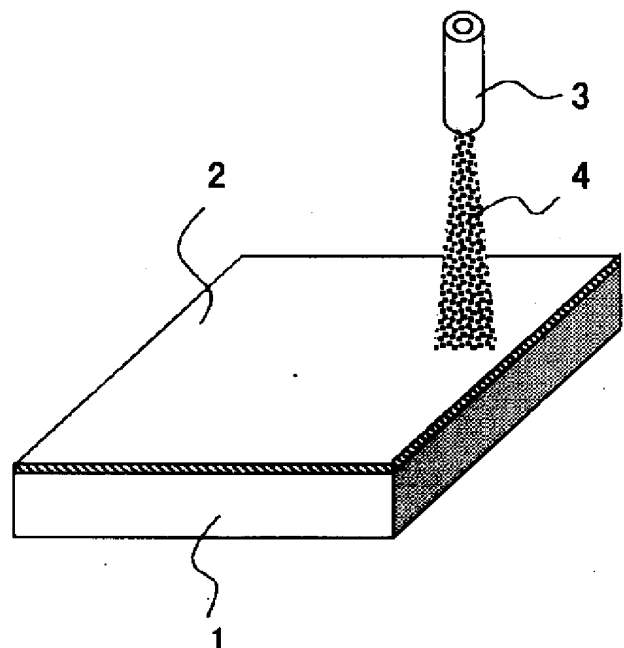
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 機能性硬脆材料の表面強靱化方法

(57)【要約】

【課題】 機能性硬脆材料としての特性を損なうことなく機械的信頼性、特に、表面の靱性を強化する機能性硬脆材料の表面強靱化方法を提供する。

【解決手段】 機能性硬脆材料1の表面を保護フィルム2で覆ったうえ、亀裂導入手段により機能性硬脆材料1に微小亀裂を導入し、その後、前記微小亀裂の少なくとも一部が消失するように焼鈍することにより、浸食摩耗による硬脆材料の薄肉化を防止するとともに、微小亀裂の近傍の原子を拡散させて微小亀裂の少なくとも一部を消失させ、微小亀裂近傍に導入された転位を安定化配列させてポリゴニゼーションを起こして亜粒界を形成し、機能性硬脆材料の表面を強靱化する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 機能性硬脆材料の表面を保護フィルムで覆ったうえ、亀裂導入手段により機能性硬脆材料に微小亀裂を導入し、その後、前記微小亀裂の少なくとも一部が消失するように焼鈍することを特徴とする機能性硬脆材料の表面強靱化方法。

【請求項2】 硬脆材料の融点の絶対温度を T_m とするとき、 $0.5T_m$ 以上 T_m 未満の焼鈍温度で焼鈍する請求項1に記載の機能性硬脆材料の表面強靱化方法。

【請求項3】 機能性硬脆材料に導入する微小亀裂を、溝幅 $0.001\sim 1\mu m$ 、深さ $0.1\sim 50\mu m$ とする請求項1または2に記載の機能性硬脆材料の表面強靱化方法。

【請求項4】 保護フィルムが、感光性樹脂を含むプラスチックである請求項1または2または3記載の機能性硬脆材料の表面強靱化方法。

【請求項5】 亀裂導入手段が、ビッカース硬度計圧子の押圧、ショットブラスト、ショットピーニング、ラッピング、研削、超音波加工のうちの何れかである請求項1～4のいずれか記載の機能性硬脆材料の表面強靱化方法。

【請求項6】 亀裂導入手段が、砥粒を圧縮空気とともに噴射するサンドブラストである請求項1～5のいずれかに記載の機能性硬脆材料の表面強靱化方法。

【請求項7】 平均粒径が $1\sim 200\mu m$ の砥粒によりサンドブラストする請求項6に記載の機能性硬脆材料の表面強靱化方法。

【請求項8】 圧縮空気の圧力を $0.05\sim 5MPa$ としてサンドブラストする請求項6または7に記載の機能性硬脆材料の表面強靱化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は機能性硬脆材料の表面強靱化方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】シリコン、サファイア、イットリウムガーネット(YAG)、ガリウム砒素、シリコンゲルマニウムなどの単結晶素材、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、タンタル酸リチウム(LT)、ニオブ酸リチウム(LN)、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)などの多結晶素材、及び、ガラス質のマシナブルセラミックスなどの機能性硬脆材料は脆くて硬い材料であって、破壊靱性は金属に比べて小さく $1/10\sim 1/2$ であり、このため、実用上では機械的信頼性が金属に比べ極めて劣っているものである。

【0003】このような硬脆材料の機械的信頼性を向上させるとしては、製造方法と成形原料からのアプローチがある。先ず、製造方法からのアプローチでは、結晶粒を微細なものとする、気孔率をなるべく小さくして焼結密度を増加させる、材料表面における亀裂の生成と亀裂

の進展を抑止する等の方法がある。特に、破壊は表面に亀裂が発生してこれが内部に進展することにより起こることが多いので、表面を鏡面研磨する、樹脂などでコーティングすることによって、硬脆材料表面からの亀裂の発生を抑止して機械的信頼性がある程度は向上させることができるが、なお低い機械的信頼性に留まっている。

【0004】また、成形原料を改良することにより破壊靱性などの機械的信頼性を向上させるため、最適な結合助剤を選定して添加量を精密制御する方法や、種結晶を添加して結晶微細構造を制御する方法が提案されているが、このような方法を用いた場合においても、十分高い機械的信頼性を得るに至らず、また、誘電率や半導体特性が低下して本来の機能性硬脆材料としての機能が損なわれてしまうという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記した従来の問題点を解決し、機能性硬脆材料としての特性を損なうことなく機械的信頼性、特に、表面の靱性を強化する機能性硬脆材料の表面強靱化方法を提供するためになされたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するためになされた本発明は、機能性硬脆材料の表面を保護フィルムで覆ったうえ、亀裂導入手段により機能性硬脆材料に微小亀裂を導入し、その後、前記微小亀裂の少なくとも一部が消失するように焼鈍することを特徴とする機能性硬脆材料の表面強靱化方法を基本とする。なお、前記した本発明における焼鈍は、硬脆材料の融点の絶対温度を T_m とするとき、 $0.5T_m$ 以上 T_m 未満の温度で行なうことが好ましく、これを請求項2の発明とし、また、これらの発明において、微小亀裂は、溝幅が $0.001\sim 1\mu m$ 、深さが $0.1\sim 50\mu m$ とする機能性硬脆材料の表面強靱化方法を請求項3に係る発明とし、保護フィルムを感光性樹脂を含むプラスチックとした機能性硬脆材料の表面強靱化方法を請求項4に係る発明とし、また、亀裂導入手段を、ビッカース硬度計圧子、ショットブラスト、ショットピーニング、ラッピング、研削、超音波加工のうちの何れかとした機能性硬脆材料の表面強靱化方法を請求項5に係る発明とする。また、前記した請求項1～4の発明において、亀裂導入手段として、砥粒を圧縮空気とともに噴射するサンドブラストを採用した機能性硬脆材料の表面強靱化方法を請求項6に係る発明とし、この砥粒の平均粒径を $1\sim 200\mu m$ とした機能性硬脆材料の表面強靱化方法を請求項7に係る発明とし、前記したサンドブラストを採用した圧縮空気の圧力が $0.05\sim 5MPa$ である請求項5または6記載の機能性硬脆材料の表面強靱化方法を請求項7に係る発明とする。

【0007】本発明の機能性硬脆材料の表面強靱化方法は、機能性硬脆材料の表面をプラスチックよりなる保護

フィルムで覆ったうえ、例えば、ショットブラスト、サンドブラスト、ラッピングなどの亀裂導入手段により機能性硬脆材料に微小亀裂を導入しておくことにより、硬脆材料の表層部の浸食摩耗を極力小さく抑え、高い歩留りにて硬脆材料に微小亀裂を高密度で導入することができるので、焼鈍後の製品は、機能性硬脆材料としての特性が損なわれることがないというに機械的信頼性、特に、表面の靱性が強化されたものとなる。また、焼鈍（ヒーリング、アニーリング）を、硬脆材料の融点の絶対温度を T_m とすると、 $0.5T_m$ 以上 T_m 未満の温度で行なうと、微小亀裂の近傍の原子が相互に拡散して微小亀裂の少なくとも一部が消失されて治癒されるとともに、微小亀裂近傍に導入された転位が安定化再配列によりポリゴニゼーションを起こして亜粒界（小傾角粒界）を形成し、機能性硬脆材料の表面をより強靱化させることができる。さらに、保護フィルムとして感光性樹脂（フォトレジスト）を用いてパターンニングした場合には、機能性硬脆材料に対して微小亀裂の導入と同時に所望の形状のパターンを凸状又は凹状に形成することができる。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明においては、機能性硬脆材料の表面に亀裂導入手段で衝撃を加える前に、まず、機能性硬脆材料の表面を保護フィルムで覆っておき、その後の亀裂導入時における材料の浸食摩耗を抑制する。保護フィルムとしては、PP（ポリプロピレン）、PE（ポリエチレン）、PET（ポリエチレンテレフタレート）などのプラスチック製のフィルムなどが用いられ、これを亀裂を導入する機能性硬脆材料の被加工面に貼着する。また、保護フィルムとして、感光性樹脂を用いた場合には、被加工面にパターンニングを施すことができる。これらの保護フィルムの厚みは $1\sim1000\mu m$ とするのが望ましい。その理由は保護フィルムの厚みが $1\mu m$ 未満では表面の保護効果が小さく、一方、厚みが $1000\mu m$ を超えるような厚みでは、亀裂導入手段により微小亀裂を導入するのが困難になるからである。

【0009】亀裂導入手段としては、ビッカース硬度計圧子の押圧、ショットブラスト、ショットピーニング、ラッピング、研削、超音波加工、及び、サンドブラストを用いることができる。ビッカース硬度計圧子の押圧により逆ピラミッド型に窪んだ圧痕を被加工物に付与することができる。ショットブラスト、ショットピーニングにおいては、遠心力等により鋼球などのショットを被加工物に投射する。ラッピングにおいては、砥粒をラップと被加工物の間に保持し、適当な軽い力で押し付け互いに摺動させる。研削においては、砥石車に回転運動を与え砥石の砥粒を被加工物の表面に擦り付ける。超音波加工においては、加工方向に振動する工具が砥粒と水との混合物（スラッジ）を介し振動衝撃により被加工物を加工する。サンドブラストにおいては、ノズル先端から砂

や鋼球等の砥粒を圧縮空気とともに被加工物の表面に噴射して被加工物を加工する。以上のような亀裂導入手段により、保護フィルムを介して機能性硬脆材料の表面に、砥粒などの浸食摩耗により除去される層を薄くして、或いは全く除去されることなく微小亀裂を転位とともに導入することができる。

【0010】本発明においては、亀裂導入手段により被加工物に圧痕を形成する必要は必ずしもないが、亀裂導入手段により被加工物表面に微小亀裂を導入せねばならない。なお、導入される微小亀裂は、溝幅が $0.001\sim1\mu m$ 、深さが $0.1\sim50\mu m$ であるのが望ましい。微小亀裂の溝幅が $0.001\mu m$ 未満では亀裂導入手段により亀裂とともに導入された転位の密度が小さく、焼鈍によって靱性の向上に有効な亜粒界を形成するに不十分であるからである。一方、 $1\mu m$ を超えると焼鈍等によって亀裂が治癒して消滅するのが困難になるからである。また、微小亀裂の深さを $0.1\mu m$ 未満では導入された転位の密度が小さく、靱性向上に有効な亜粒界を形成するに不十分であるからであり、一方、 $50\mu m$ を超えると表面が剥離し易くなるからである。

【0011】また、圧痕の押圧、砥粒などの噴射密度は $500\sim10,000$ 個/ mm^2 とするのが望ましい。この密度が 500 個/ mm^2 未満では導入された転位密度が不足して有効な亜粒界を形成することができないからであり、一方、 $10,000$ 個/ mm^2 を超えると微小亀裂の深さが深くなって表面が剥離し易くなるからである。

【0012】上記のようにして微小亀裂とともに転位が導入された機能性硬脆材料は、機能性硬脆材料の融点の絶対温度を T_m とした場合、 $0.5T_m$ 以上 T_m 未満の温度で焼鈍することにより、微小亀裂の少なくとも一部が消失されるとともに、導入された転位が安定化再配列してポリゴニゼーションが進行する。図1は無秩序に導入された転位5の配列状態を示す図であるが、このような状態の転位5に焼鈍を施すことにより、図2に示すように、転位5は安定化配列してポリゴニゼーションを起こし亜粒界6を形成する。即ち、亜粒界6を形成することにより結晶粒を微細化するので機能性硬脆材料の表面を強靱化することができる。ここで、焼鈍温度を $0.5T_m$ 以上 T_m 未満とするのは、焼鈍温度が $0.5T_m$ 未満では機能性硬脆材料を構成する原子の拡散が不活発であって、微小亀裂の治癒あるいは転位5の安定化配列が起こり難いからであり、一方、焼鈍温度が T_m を超えると機能性硬脆材料が軟化してその形状が崩壊するからである。

【0013】なお、亀裂導入手段としてサンドブラスト法を採用する場合には、砥粒の平均粒径を $1\sim200\mu m$ とするのが望ましい。その理由は砥粒の平均粒径が $1\mu m$ 未満では砥粒の衝突力が小さすぎて微小亀裂や転位を導入するのが困難であるからであり、一方、 200μ

mを超えると加工精度が低下して、特に、保護フィルムとして感光性樹脂を用いた場合には、微細なパターンを形成することができないからである。また、圧縮空気の圧力が0.05MPaでは十分な衝突力が得られず、一方、5MPaを超えて大きくなると砥粒の跳ね返りなどによって加工の精度が低下するから、圧縮空気の圧力は0.05～5MPaとするのが望ましい。

【0014】

【実施例】〈実施例1〉図3に示すように、 $\phi 1.5 \times 3.6$ tのPZTである機能性硬脆材料1の表面に保護フィルム2として、厚さ40 μ mのPETをならる保護フィルム2を貼着したうえ、ノズル3から圧縮空気とともに砥粒4を噴射して機能性硬脆材料1に微小亀裂を導入した。砥粒4の噴射条件は、砥粒：100 μ mのガラスビーズ、圧縮空気圧力：0.2MPa、ノズル内径：0.8mmとし、砥粒の噴射量：200g/minとして、被加工面から30mmの距離にて砥粒を噴射して微小亀裂を導入した。このような条件で機能性硬脆材料に微小亀裂を導入したところ、機能性硬脆材料1の表面を保護フィルム2で覆ったうえでの亀裂導入であることにより、砥粒による浸食摩耗（エロージョン）を発生させることなく溝幅が0.010～0.10 μ m、深さが1～15 μ mの微細亀裂を多数導入することができた。この機能性硬脆材料1を焼鈍温度を変化させて焼鈍し、焼鈍温度と表面靱性値の関係を求めて図4に示した。この図によれば、機能性硬脆材料の融点 T_m に対して、0.5 T_m までは強靱化の効果が乏しく、焼鈍温度が0.5 T_m を超えたあたりから強靱化の顕著な効果が認められ、最大で1.2倍の強靱化を達成することができた。これは、上記砥粒の噴射によりPZTの表面に微小亀裂、転位5が導入され、これらが焼鈍により治癒されたり、亜粒界6を形成した結果もたらされたものと考えられる。

【0015】次に、比較例として上記したPZTである機能性硬脆材料1を保護フィルム2で覆うことなくノズル3から圧縮空気とともに砥粒4を噴射して微小亀裂を導入した。砥粒4の噴射条件は、被加工面からの噴射距離を100mmとした以外は全て同じである。この比較例においては、強靱化効果は上記したものと同等の結果を得ることができたが、保護フィルム2を配設しなかったために0.1mmもの浸食摩耗が生じてしまった。

【0016】なお、破壊靱性 K_{Ic} は次の式を用いて算出することができる。

$K_{Ic} = 0.016 (E/H)^{1/2} (P/c^{3/2})$ 、
但し、Eはヤング率、Hはビッカース強度、Pは荷重、cは亀裂長さの半分である。上式に $E = 286.78$ Pa、 $H = 1410$ 、 $P = 0.98$ N、 $c =$ 測定した微小亀裂の長さを代入することによって破壊靱性を求めることができる。

【0017】〈実施例2〉4インチ角の大きさで厚み

0.05mmのシリコンウエハに、保護フィルム2として40 μ mのPETフィルムを貼り付け、前記した実施例1と同一の条件で砥粒4を被加工面から30mmの距離にて噴射して、微小亀裂を導入したところ、砥粒4による浸食摩耗の発生はなく、また、1.2倍の強靱化を達成することができた。これにより従来頻発していたハンドリング中の割れ発生を皆無にすることができた。また、強靱化によりシリコンウエハの厚みを従来より薄いものとすることができた。この実施例2からも本発明方法によればPZTやシリコンなどの機能性硬脆材料の表面を十分に強化できることがわかる。

【0018】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の機能性硬脆材料の表面強靱化方法は、機能性硬脆材料の表面を、プラスチック製の保護フィルムで覆ったうえ、例えば、ショットブラスト、ショットピーニング、サンドブラスト、研削、ラッピング、超音波加工などの亀裂導入手段により機能性硬脆材料に微小亀裂を導入するようにしたので、硬脆材料の表層部の浸食摩耗を完全にまたは極めて小さく抑えることができ、このため、機能性硬脆材料を不必要に薄くすることなく微小亀裂を高密度で導入することができる。また、保護フィルムとして感光性樹脂を用いてパターンニングした場合には、微小亀裂の導入と同時に所望の形状のパターンを凸状又は凹状に形成することができる。さらに、硬脆材料の融点の絶対温度を T_m とした場合の、0.5 T_m 以上 T_m 未満の温度で焼鈍すれば、微小亀裂の近傍の原子が拡散して微小亀裂の少なくとも一部が消失して治癒されるとともに、微小亀裂近傍に導入された転位が安定化再配列によりポリゴニゼーションを起こし亜粒界を形成して機能性硬脆材料の表面を強靱化させることができる。従って、本発明の機能性硬脆材料の表面強靱化方法は、不必要な浸食摩耗を起こすことなく表面を強靱化することのできるものとして、工業的価値大なものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】無秩序に導入された転位配列を示す説明図である。

【図2】焼鈍によりポリゴニゼーションを起こして形成された亜粒界を示す説明図である。

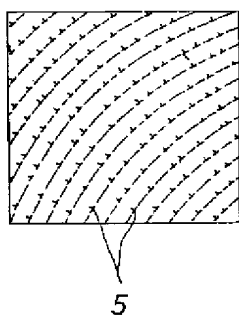
【図3】機能性硬脆材料に保護フィルムを介して砥粒を噴射している状態を示す説明図である。

【図4】焼鈍温度と表面靱性値との関係を示す説明図である。

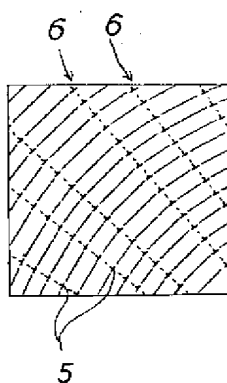
【符号の説明】

- 1 機能性硬脆材料
- 2 保護フィルム
- 3 ノズル
- 4 砥粒
- 5 転位
- 6 亜粒界

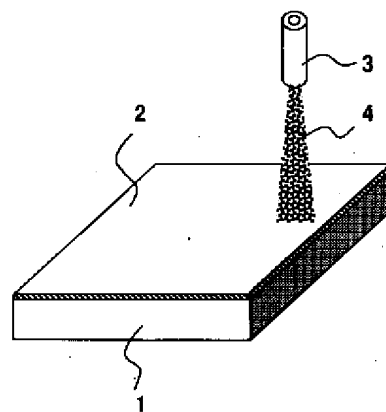
【図1】



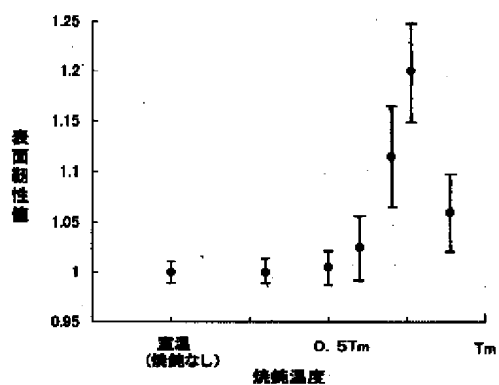
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 川原 伸章
愛知県日進市米野木町南山500番地1 株
式会社デンソー基礎研究所内

Fターム(参考) 4G077 AA02 BA04 BC43 FE20 FJ02
HA12 HA20

DERWENT-ACC-NO: 2003-793831

DERWENT-WEEK: 200375

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Surface treatment of functional brittle substrate,
involves forming fine cracks in substrate, by sand
blasting onto surface of brittle substrate covered with
protective film, and annealing to remove cracks

INVENTOR: HARA K; IZAWA M ; KAWAHARA N

PATENT-ASSIGNEE: SHINTO BURETA KK[SHINN]

PRIORITY-DATA: 2002JP-041370 (February 19, 2002)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 2003236755 A	August 26, 2003	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2003236755A	N/A	2002JP-041370	February 19, 2002

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	B24C1/10 20060101
CIPS	C30B33/00 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2003236755 A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The process involves sand blasting grinding particles (4) of mean diameter 1-200 microns with compressed air at a pressure of 0.05-5 MPa, onto the surface of a brittle substrate (1) covered with a protective film (2), to form fine cracks of depth 0.1-50 microns and width 0.001-1 microns in the substrate. The substrate is annealed to remove the cracks.

DESCRIPTION - The annealing temperature is 0.5 T_m or more, where T_m is the absolute temperature of the melting point of brittle material. The protective film is the plastic containing photosensitive resin.

USE - Used for the surface treatment of a functional brittle substrate such as a single crystal raw material such as silicon, sapphire, yttrium garnet, gallium arsenide, silicon germanium, silicon nitride, aluminum nitride, and also ceramic .

ADVANTAGE - The surface toughness of the brittle material is reliably and easily improved, without impairing the characteristics of the brittle material.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows a perspective view of the surface treatment apparatus.

Substrate (1)

Protective film (2)

Nozzle (3)

Grinding particles (4)

CHOSEN-DRAWING: Dwg.3/4

TITLE-TERMS: SURFACE TREAT FUNCTION BRITTLE
SUBSTRATE FORMING FINE CRACK SAND
BLAST COVER PROTECT FILM ANNEAL
REMOVE

DERWENT-CLASS: L03 P61

CPI-CODES: L03-J;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2003-219570

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 2003-636268